

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-256093

(P2002-256093A)

(43) 公開日 平成14年9月11日 (2002.9.11)

| (51) Int. Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | チーコード (参考) |
|----------------------------|-------|---------------|-------------------|
| C 0 8 J 9/00 | C E S | C 0 8 J 9/00 | C E S A 4 F 0 7 4 |
| C 0 8 L 23/00 | | C 0 8 L 23/00 | 4 J 0 0 2 |
| H 0 1 G 9/02 | | H 0 1 M 2/16 | G 5 H 0 2 1 |
| H 0 1 M 2/16 | | | P |

(C 0 8 L 23/00

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

| | | | |
|-----------|----------------------------|----------|--|
| (21) 出願番号 | 特願2001-55460 (P2001-55460) | (71) 出願人 | 000003964 日東電工株式会社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 |
| (22) 出願日 | 平成13年2月28日 (2001.2.28) | (71) 出願人 | 000108993 ダイソー株式会社 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 |
| | | (72) 発明者 | 山口 隼子 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内 |
| | | (74) 代理人 | 100079120 弁理士 牧野 逸郎 |

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 多孔質フィルムとその製造方法とその利用

(57) 【要約】

【課題】高い強度と均質な多孔質構造を有し、しかも、電解液との親和性にすぐれ、電池やキャパシタのためのセパレータとして好適に用いる多孔質フィルムとその製造方法を提供する。更に、そのような多孔質フィルムからなるセパレータを用いてなる電池やキャパシタを提供する。

【解決手段】本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリホスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー0.1～30重量%との樹脂組成物からなることを特徴とする多孔質フィルムが提供される。このような多孔質フィルムは、上記高分子量ポリオレフィン樹脂と上記ポリマーとを溶媒中で加熱し、混練し、得られた混練物をゲル状シートに成形し、圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒処理することによって得ることができる。

【特許請求の範囲】

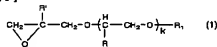
【請求項1】 高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー-0.1～3.0重量%との樹脂組成物からなることを特徴とする多孔質フィルム。

【請求項2】 高分子量ポリオレフィン樹脂が重量平均分子量 1.0×10^6 以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも3.0重量%含むものである請求項1に記載の多孔質フィルム。

【請求項3】 ポリマーが主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリエーテルである請求項1に記載の多孔質フィルム。

【請求項4】 ポリマーが下記(1)式の成分1～99モル%と(2)式の成分99～1モル%とのモノマー成分からなり、繰り返し構造単位が(3)及び(4)式で表され、重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲内にあるポリエーテル多元共重合体である請求項1に記載の多孔質フィルム。

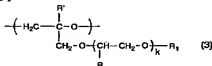
【化1】



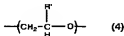
【化2】



【化3】



【化4】



(上記において、(1)式及び(3)式中、R及びR'はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R₁は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基及び炭素数7～12のアラルキル基より選ばれた基であり、側鎖部分となるオキシアルキレン単位の重

合度kは1～12である。(2)及び(4)式中、R'は水素原子又はメチル基である。)

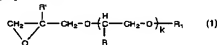
【請求項5】 高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフォスファゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー-0.1～3.0重量%とを溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをゲル状シートに成形し、圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒処理することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法。

【請求項6】 高分子量ポリオレフィン樹脂が重量平均分子量 1.0×10^6 以上の超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも3.0重量%含むものである請求項5に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項7】 ポリマーが主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリエーテルである請求項4に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項8】 ポリマーが下記(1)式の成分1～99モル%と(2)式の成分99～1モル%とのモノマー成分からなり、繰り返し構造単位が(3)及び(4)式で表され、重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲内にあるポリエーテル多元共重合体である請求項4に記載の多孔質フィルムの製造方法。

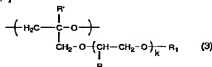
【化5】



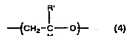
【化6】



【化7】



【化8】



(上記において、(1)式及び(3)式中、R及びR'はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R₁は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、

炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基及び炭素数7～12のアラルキル基より選ばれた基であり、側鎖部分となるオキシアルキレン単位の重合度 k は1～12である。(2)及び(4)式中、 R' は水素原子又はメチル基である。)

【請求項9】 広延及び/又は延伸による総延伸倍率が25倍以上である請求項4に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【請求項10】 請求項1から4のいずれかに記載の多孔質フィルムからなるセパレータ。

【請求項11】 請求項10に記載のセパレータを用いてなる電池。

【請求項12】 請求項10に記載のセパレータを用いてなるキャパシタ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、電池やキャパシタにおけるセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法に関し、詳しくは、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含む高分子量ポリオレフィン樹脂と側鎖に鎖状オゴアルキレンオキシド構造を有するポリマーとの樹脂組成物からなり、大きい強度と均質な多孔質構造を有すると共に、特に、電解液に対する親和性にすぐれており、従って、電池やキャパシタのセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法に関する。更に、本発明は、そのような多孔質フィルムをセパレータとして用いてなる電池やキャパシタに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来、種々の電池が実用に供されているが、最近、電子機器のコードレス化等に対応するために、軽量で、高出電力、高エネルギーを得ることができ、しかも、自己放電が少ないリチウム電池が注目を集めている。例えば、円筒形リチウムイオン二次電池は、携帯電話やノートブックパソコン用として、多量に用いられており、更に、今後、電気自動車用バッテリーや燃料電池の補助電源として期待されており、同時に、更なる高容量化が求められている。

【0003】 このようなリチウム電池の負極材料としては、金属リチウムをはじめ、リチウム合金やリチウムイオンを吸蔵放出できる炭素材料のような層間化合物を挙げることができる。他方、正極材料としては、コバルト、ニッケル、マンガニン、鉄等の遷移金属の酸化物やこれら遷移金属とリチウムとの複合酸化物を挙げることができる。

【0004】 一般に、このようなリチウム電池においては、上述したような正極と負極との間に、それら電極間の直接接触による短絡を防止するためにセパレータが設けられている。このようなセパレータとしては、通常、正極負極間のイオンの透過性を確保するために、多数の

微細孔を有する多孔質フィルムが用いられているが、このようなセパレータ用多孔質フィルムには、電池特性に関係して、種々の特性が要求され、なかでも、高強度であることが強く求められている。

【0005】 このように、多孔質フィルムが高強度であることは、電池の組立作業性の向上や内部短絡不良率の低下に貢献し、更には、セパレータの薄膜化による容量の向上に繋がる。

【0006】 このように、電池用セパレータとして用いることができる多孔質フィルムを製造する方法として、既に、特開平9-12756号公報には、超高分子量ポリオレフィンを含む高分子量ポリオレフィン樹脂を溶解中で加熱、溶解して溶液とし、これよりゲル状シートを成形し、このシートを延伸し、残留溶媒を除去した後、熱処理する方法が記載されている。一般に、セパレータ用の多孔質フィルムの製造には、このように、極性の低いポリオレフィン樹脂をシートに成形し、これを高倍率に延伸することによって高強度化しようとしている。

【0007】 一方、従来、例えば、リチウム電池に用いられている電解液は、リチウム塩の解離度を高めるために、極性が高く、従って、ポリオレフィン樹脂との親和性に劣る。電池の組み立てには、通常、電極とセパレータとを積層、捲回した後、この電極-セパレータ構造体に電解液を含浸させる工程を含み、セパレータが電解液に対して親和性に劣るとき、上記構造体に電解液を含浸させるために時間を要することとなるので、電池の工業的製造の観点から、電解液に対する親和性の高いセパレータが要望されている。

【0008】 また、一般に、多孔質フィルムを、例えば、電池用セパレータとして用いる場合、多孔質フィルムの保液性が低いときは、電池のサイクル寿命や長期安定性等が低下する問題がある。ここで、多孔質フィルムが電解液に対して親和性をもてば、セパレータの全面において均一にイオン透過が起こり、上記問題が改善されることに加えて、放電レートや低温特性の向上も期待できる。

【0009】 更に、一般に、電解液は、低粘度溶媒と高粘度溶媒との混合物に電解質を溶解させたものからなるが、その安全性の向上のためには、高粘度高沸点溶媒を用いることが有利である。しかし、高粘度高沸点溶媒は、上述したようなポリオレフィン樹脂からなる多孔質フィルムとの親和性に劣り、かくして、満足すべき電池特性を得ることができないところから、ポリオレフィン樹脂多孔質フィルムの特性の改善が強く要望されている。

【0010】 そこで、特開平11-40128号公報には、電解質溶液を保持することができる高分子物質、例えば、フッ化ビニルデン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体と、強度を担うためのポリオレフィン樹脂のような結晶性樹脂との混合物を加熱、混練し、シートに成形

5

し、延伸して、多孔質膜とし、これに電解質溶液を含浸させ、ゲル化して、電池用セパレータ用の固体電解質を得る方法が記載されている。

【0011】このような固体電解質によれば、ポリオレフィン樹脂からなる多孔質膜に上記高分子物質を組み込むことによって、電解液に対する保液性の向上は期待できるものの、ポリオレフィン樹脂のような結晶性樹脂と上記電解質溶液を保持することができるとする高分子物質との相溶性が悪いので、上記高分子物質を結晶性樹脂中に均一に分散させることが困難である。かくして、これらの混合物は、海島構造を形成しやすいので、樹脂中に上記高分子物質が偏在して、得られる固体電解質の特性が不均一になりやすい。また、上記方法によれば、シートを延伸する際に、樹脂中に不均一に分散している電解質と樹脂との界面において割離が生じ、シートがその割離面から破断するおそれもあるので、高倍率の延伸を施すことができず、かくして、延伸による高強度化や薄膜化にも限界がある。

【0012】更に、樹脂として、超高分子量ポリオレフィン樹脂を用いるときは、分子鎖の絡み合いが多くなり、得られるシートの延伸自体が困難となるので、比較的分子量の低いポリオレフィン樹脂を用いざるを得ず、この点からも、得られる多孔質フィルムの強度の向上に限界がある。

【0013】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、例えば、電池やキャパシタのためのセパレータとして用いるための多孔質フィルムにおける上述した問題を解決するためになされたものであって、高い強度と均質な多孔質構造を有し、しかも、電解液との親和性にすぐれ、電池やキャパシタのためのセパレータとして好適に用いることができる多孔質フィルムとその製造方法を提供することを目的とする。更に、本発明は、このような多孔質フィルムからなるセパレータを用いてなる電池やキャパシタを提供することを目的とする。

【0014】

【問題を解決するための手段】本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフッソアゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー0.1～30重量%との樹脂組成物からなることを特徴とする多孔質フィルムが提供される。

【0015】また、本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフッソアゼン、ポリビニルエーテル又はポリ

6

シロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー0.1～30重量%とを溶媒中で加熱し、混練して、混練物を得、これをグルベシートに成形し、圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒処理することを特徴とする多孔質フィルムの製造方法が提供される。

【0016】更に、本発明によれば、上記多孔質フィルムからなるセパレータと、このようなセパレータを用いてなる電池やキャパシタが提供される。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明による多孔質フィルムは、高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリフッソアゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー0.1～30重量%との樹脂組成物からなることを特徴とする。

【0018】本発明において、上記高分子量ポリオレフィン樹脂は、超高分子量ポリオレフィン樹脂を少なくとも30重量%含むことが好ましく、特に、50～100重量%の範囲で含むことが好ましい。高分子量ポリオレフィン樹脂における超高分子量ポリオレフィン樹脂の割合が30重量%よりも少ないとは、得られる多孔質フィルムが十分な強度をたないおそれがある。

【0019】本発明において、超高分子量ポリオレフィン樹脂は、 1.0×10^6 以上の重量平均分子量を有する。即ち、本発明において、超高分子量ポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量が $1.0 \times 10^6 \sim 2.0 \times 10^7$ の範囲にあり、好ましくは、 $1.5 \times 10^6 \sim 1.5 \times 10^7$ の範囲にある。このような超高分子量ポリオレフィン樹脂としては、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体又はこれらの混合物を挙げることができる。しかし、なかでも、本発明においては、特に、超高分子量ポリエチレン樹脂が好ましく用いられる。

【0020】高分子量ポリオレフィン樹脂において、超高分子量ポリオレフィン樹脂以外の高分子量ポリオレフィン樹脂は、重量平均分子量が、通常、 1.0×10^6 未満、 1.0×10^4 以上のものであり、好ましくは、重量平均分子量が $5.0 \times 10^4 \sim 5.0 \times 10^5$ の範囲であるものである。このようなポリオレフィン樹脂としても、上述したと同じく、例えば、エチレン、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等の単独重合体、共重合体又はこれらの混合物を挙げることができるが、なかでも、高密度ポリエチレンや低密度ポリエチレン、ポリプロピレン等が好ましい。

【0021】本発明による多孔質フィルムを上記高分子量ポリオレフィン樹脂と共に形成するポリマーは、主鎖にポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリエチレ

ンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレンプロピレンオキシド、ポリオキサフエゼン、ポリビニルエーテル又はポリシロキサン構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルケンオキシド構造を有するものである。

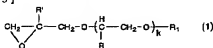
【0022】本発明によれば、このようなポリマーのなかでも、主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルケンオキシド構造を有するポリエーテル多元共重合体が好ましく用いられる。特に、主鎖にポリエチレンプロピレンオキシド構造（特に、鎖状オリゴエチレンオキシド又は鎖状オリゴブレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴエチレンオキシド構造、鎖状オリゴブレンオキシド構造又は鎖状オリゴエチレンオキシド構造又は鎖状オリゴブレンオキシド構造、なかでも、前者）を有するポリエーテル多元共重合体が好ましく用いられる。

【0023】このようなポリエーテル多元共重合体は、既に、例えば、特開昭63-154736号公報、特開平9-324114号公報、特開平10-130487号公報、特開平10-176105号公報、特開平10-204172号公報等に記載されているように知られているものであるが、以下にこのようなポリエーテル多元共重合体について説明する。

【0024】本発明において好ましく用いることができるポリエーテル多元共重合体は、モノマー成分として、下記（1）式の成分1～99モル％、好ましくは、2～95モル％と（2）式の成分99～1モル％、好ましくは、98～5モル％を用いて得られるものであって、その繰返し構造単位が（3）及び（4）式で表され、その重量平均分子量は、 $10^4 \sim 10^7$ の範囲にある。

【0025】

【化9】



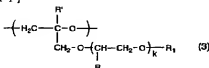
【0026】

【化10】



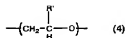
【0027】

【化11】



【0028】

【化12】



【0029】（上記において、（1）式及び（3）式中、R及びR'はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R₁は炭素数1～12のアルキル基、炭素数2～8のアルケニル基、炭素数3～8のシクロアルキル基、炭素数6～14のアリール基及び炭素数7～12のアラルキル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシアルケン単位の重合度kは1～12である。（2）及び（4）式中、R'は水素原子又はメチル基である。）

本発明において用いるこのようなポリエーテル多元共重合体は、例えば、開環重合用触媒として有機アルミニウムを主体とする触媒系、有機亜鉛を主体とする触媒系、有機スズ-リン酸エステル複合触媒系等を用いて、上記（1）式及び（2）式で表されるモノマーを、溶媒の存在下又は不存下で、反応温度10～80℃、攪拌下で反応させることによって得られる。なかでも、得られるポリエーテル多元共重合体の重合度や性質等の点から、触媒としては、有機スズ-リン酸エステル複合触媒系が特に好ましく用いられる。

【0030】ポリエーテル多元共重合体の製造において、上記（2）式のモノマー成分が99モル％を超えるときは、ガラス転移温度の上昇とオキシエチレン鎖の結晶化を招き、結果として、得られる多孔質フィルムの電解液への親和性が低下する。

【0031】上記（1）式のモノマー成分において、R'は水素原子又はメチル基を示し、また、上記（1）式中のオキシアルケン単位において、Rはそれぞれ独立に水素原子又はメチル基を示し、それぞれすべてが水素原子でもよく、すべてがメチル基でもよく、また、一部が水素原子であり、残余がメチル基でもよい。従って、このオキシアルケン単位は、オキシエチレン単位でも、オキシプロピレン単位でもよく、また、オキシエチレンプロピレン単位でもよいが、好ましくは、オキシエチレン単位又はオキシプロピレン単位であり、特に、オキシエチレン単位である。更に、オキシアルケン単位の重合度kは1～12が好ましい。重合度kの値が12を超えるときは、高分子量ポリオレフィン樹脂の混雑性が低下して、得られる多孔質フィルムの均質性が損なわれ、その結果、目的とする多孔質フィルムの電解液への良好な親和性を得ることができない。

【0032】また、本発明において用いるポリエーテル多元共重合体の分子量は、加工性、成形性、機械的強度、柔軟性を得るためには、重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ 、好ましくは、 $10^5 \sim 5 \times 10^6$ の範囲にあることが好ましい。重量平均分子量が 10^4 より小さいと、高分子量ポリオレフィン樹脂との混雑時の流れ性の差が大きく、均質な多孔質フィルムを得ることができな

い。結果として、目的とする多孔質フィルムの電解液への良好な親性を得ることができない。他方、ポリエーテル多元共重合体の分子量が 10^7 を超えるときは、混練時の粘度が高すぎるので、混練性が低下する。

【0033】本発明において用いるこのような多元ポリエーテル共重合体は、ブロック共重合体、ランダム共重合体のいずれでもよいが、ランダム共重合体が好ましく用いられる。

【0034】前記(1)式で表されるモノマー成分の具体例としては、例えば、ジエチレングリコールグリシジルメチルエーテル、ジプロピレングリコールグリシジルメチルエーテル等を挙げることができる。本発明によれば、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。

【0035】前記(2)式で表されるモノマー成分は、具体的には、エチレンオキシド又はプロピレンオキシドである。本発明によれば、これらの2種以上の混合物を用いてもよい。

【0036】本発明によれば、主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマー、特に、好ましくは、上述したようなポリエーテル多元共重合体は、高分子量ポリオレフィン樹脂への分散性にすぐれており、かくして、本発明によれば、高分子量ポリオレフィン樹脂と上記ポリマー、好ましくは、上記ポリエーテル多元共重合体とからなる樹脂組成物を用いて、後述する方法によって、高強度で均質な多孔質フィルムを得ることができる。

【0037】このように、高分子量ポリオレフィン樹脂、好ましくは、超高分子量ポリオレフィン樹脂と共に、上述したようなポリマー、特に、ポリエーテル多元共重合体を用いることによって、得られる多孔質フィルムの強度を損うことなく、電解液との親性と、即ち、電解液に対する濡れ性を向上させることができると共に、超高分子量ポリオレフィン樹脂との混練において、超高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖が相互に、また、超高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖と上記ポリマーの分子鎖とが高度に絡み合うために、上記ポリマーが高分子量ポリオレフィン樹脂中に偏在することなく、均一に分散され、かくして、局所的な特性の相違を生じることなく、均一な特性を有する多孔質フィルムを得ることができる。

【0038】本発明による多孔質フィルムは、前記高分子量ポリオレフィン樹脂70～99.9重量%と上記ポリマー0.1～3.0重量%の樹脂組成物からなり、好ましくは、高分子量ポリオレフィン樹脂80～99.9重量%と上記ポリマー1～2.0重量%の樹脂組成物からなる。樹脂組成物において、上記ポリマーの割合が0.1重量%よりも少ないときは、得られる多孔質フィルムにおいて、電解液に対する濡れ性の向上を得ることができない。しか

し、ポリマーの割合が3.0重量%よりも多いときは、高分子量ポリオレフィン樹脂との相溶性、従って、分散性が悪くなるので、得られる多孔質フィルムは、均質性に劣るのみならず、強度にも劣ることとなる。更に、得られる多孔質フィルムは、通気性が悪く、電池やキャパシタにおける実用的なセパレータとして用いることができない。

【0039】本発明による多孔質フィルムは、その望ましい特性を損なわない範囲において、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤等の種々の添加剤や、また、得られるセパレータの特性を改善するために、その他の樹脂を適宜に含んでもよい。

【0040】本発明による多孔質フィルムは、高分子量ポリオレフィン樹脂と上記ポリマーとを溶媒中で加熱し、混練し、得られた混練物をシート状に成形し、これを圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒することによって得ることができる。

【0041】上記溶媒としては、上記高分子量ポリオレフィン樹脂をよく溶解すると共に、凝縮点が -10°C 以下であることが好ましく、特に、限定されるものではないが、本発明においては、凝縮点が -10°C から -45°C の範囲のものが好ましく用いられる。そのような溶媒の好ましい具体例として、例えば、デカン、デカリン、流動パラフィン等の脂肪族又は環式炭化水素や、凝縮点がこれらに対応する脂肪酸留分を挙げることができる。しかし、なかでも、流動パラフィンのような不揮発性溶媒が好ましく、特に、凝縮点が -15°C 以下であり、 40°C における動粘度が 65 cSt 以下の不揮発性溶媒が好ましく用いられる。

【0042】上記混練物を調製するに際して、用いる溶媒の量は、特に、限定されるものではないが、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶解し、ポリマーとの混練において、適度な分子鎖の絡み合いが生じ、また、得られたシートが圧延及び/又は延伸し得るように、通常、混練物の70～95重量%の範囲が好ましい。得られたシートを圧延及び/又は延伸する際、シートに含まれる溶媒の量が少なくなるときは、延伸応力が高くなって、延伸自体が困難となり、他方、溶媒の量が多すぎるときは、シートが自立性に乏しく、延伸が困難となる。

【0043】本発明によれば、上記混練物は、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に加え、加熱して、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶解させ、これにポリマーを加え、混練することによって得ることができ、また、高分子量ポリオレフィン樹脂とポリマーを溶媒に加え、加熱して、高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に溶解させながら、混練することによっても得ることができる。

【0044】超高分子量ポリオレフィン樹脂を含む高分子量ポリオレフィン樹脂を溶媒に溶解させ、また、高分子量ポリオレフィン樹脂の分子鎖を相互に十分に絡み合わせるために、ポリオレフィン樹脂とポリマーと溶媒と

11

からなる混合物は、高い剪断力を作させつ、混練することが好ましい。従って、本発明によれば、ポリオレフィン樹脂と溶媒との溶液状混合物の混練には、通常、混合物に強い剪断力を与えることができるニーダや二軸押出機等が好ましく用いられる。

【0045】本発明においては、上記混合物の混練は、特に、限定されるものではないが、通常、115～185℃の範囲の温度で行なわれる。混練温度が低すぎるときは、高分子量ポリオレフィン樹脂が溶媒中に溶解、拡散しないので、それ自体の分子鎖やポリマーの分子鎖との十分な絡み合いを形成することができず、延びては、高強度の多孔質フィルムを得ることができない。しかし、混練温度が高すぎるときは、高分子量ポリオレフィン樹脂が分解し、分子量の低下が起こるので、同様に、高強度の多孔質フィルムを得ることができない。

【0046】次いで、本発明によれば、このようにして得られた高分子量ポリオレフィン樹脂とポリマーと溶媒との混練物をその溶媒の凝固点以下の温度まで冷却すると共に、ゲル状シートに成形する。ここに、本発明によれば、混練物を冷却しながら、高分子量ポリオレフィン樹脂を結晶化させると共に、ゲル状シートに成形してもよく、また、混練物をシートに成形した後、これを冷却して、ゲル状シートとすると共に、高分子量ポリオレフィン樹脂を結晶化させてもよい。このように、混練物をゲル状シートに成形するには、例えば、押出成形法によってもよく、また、簡単に、予め冷却した一対の圧延ロールや一対の金属板の間で加圧、圧延してもよい。

【0047】ゲル状シートの厚みは、特に、限定されるものではないが、通常、3～20mmの範囲が好ましい。

【0048】次いで、本発明によれば、このようにして得られたゲル状シートを所定の条件に従って、圧延し、延伸し、脱溶媒した後、熱処理（ヒートセット）して、目的とする多孔質フィルムを得る。

【0049】本発明によれば、超高分子量ポリオレフィン樹脂の融点をMとするとき、上記ゲル状シートを（M+5）℃から（M-30）℃の範囲の温度で圧延及び/又は延伸して、延伸フィルムを得る。ここに、上記ゲル状シートの延伸は、一軸延伸でもよく、二軸延伸でもよく、また、二軸延伸は、逐次又は同時二軸延伸のいずれによってもよいが、同時二軸延伸が好ましい。

【0050】本発明において、圧延倍率及び延伸倍率は、それぞれ圧延又は延伸の処理の前後の厚み比から算出される面積倍率であり、本発明によれば、このような圧延倍率と延伸倍率の積にて総延伸倍率が定義される。

【0051】本発明によれば、総延伸倍率は大きいほど、高強度化及び薄膜化の観点から望ましく、通常、25倍以上である。上限は、通常、400倍である。

【0052】次いで、このように得られた延伸フィルムを脱溶媒処理して、多孔質フィルムとする。この脱溶媒

12

処理に用いる溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、デカン等の炭化水素、塩化メチレン、四塩化炭素等の塩素化炭化水素、三フッ化エタン等のフッ化炭化水素、ジエチルエーテル、ジオキサン等のエーテル類等の易揮発性のものが好ましく用いられる。これらの溶剤は、前記混練物の調製に用いた溶媒に応じて適宜に選ばれる。

【0053】延伸フィルムを脱溶媒処理するには、例えば、延伸フィルムを上記脱溶媒処理用溶剤に浸漬し、延伸フィルム中の残留溶媒と置換した後、乾燥して、除去すればよい。

【0054】更に、本発明によれば、得られた多孔質フィルムの熱収縮を防止し、又は低減するために、熱処理（ヒートセット）する。この熱処理は、通常、多孔質フィルムの全周部を固定して、加熱ロールに接触させた後、又は乾燥器内に放置して行なうのが好ましく、その温度は、通常、110～140℃の範囲であり、その時間は、通常、10分乃至2時間の範囲である。本発明によれば、必要に応じて、熱処理を2段で行なってもよい。

【0055】このようにして得られる本発明による多孔質フィルムは、前記ポリマー、特に、前記ポリマーと多元共重合体が高分子量ポリオレフィン樹脂の形成する微細な三次元網状構造中、その分子鎖に絡み合いながら、均一に分散しているためであるとみられるが、多孔質フィルムの全体にわたって電解液との親和性にすぐれている。更に、本発明による多孔質フィルムは、薄く、高強度である。

【0056】電解液は、一般に、電解質塩を適宜の有機溶媒に溶解した溶液からなり、本発明において、電解液は、特に、限定されるものではなく、要求特性や用途によって適宜に選択すればよいが、例えば、水素、リチウム、ナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム、ストロンチウム等のアルカリ土類金属又は3級若しくは4級アンモニウム塩等をカチオン成分とし、塩酸、硝酸、リン酸、硫酸、ホウフッ化水素酸、フッ化水素酸、六フッ化リン酸、過塩素酸等の無機酸又はカルボン酸、有機スルホン酸、フッ素置換有機スルホン酸等の有機酸をアニオン成分とする塩を示すことができる。

【0057】本発明においては、電解質塩は、上述したなかでも、アルカリ金属イオンをカチオン成分とし、無機酸又は有機酸、後者では、特に、トリフルオロ酢酸や有機スルホン酸をアニオン成分とする電解質塩が好ましい。そのような電解質塩として、例えば、過塩素酸リチウム、過塩素酸ナトリウム、過塩素酸カリウム等の過塩素酸アルカリ金属、テトラフルオロホウ酸リチウム、テトラフルオロホウ酸ナトリウム、テトラフルオロホウ酸カリウム等のテトラフルオロホウ酸アルカリ金属、ヘキサフルオロリン酸リチウム、ヘキサフルオロリン酸ナトリウム、ヘキサフルオロリン酸カリウム等のヘキサフル

オロリン酸アルカリ金属、トリフルオロ酢酸リチウム等のトリフルオロ酢酸アルカリ金属、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム等のトリフルオロメタンスルホン酸アルカリ金属等を行なうことができる。

【0058】また、電解液を形成する有機溶媒も、特に、限定されるものではなく、用いる電解質塩を溶解することができる、いずれでもよいが、なかでも、非水溶媒が好ましく、具体例として、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、γ-ブチロラクトン等の環状エステル類、テトラヒドロフラン、ジメチルシエタン等のエーテル類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等の鎖状エステル類を挙げることができる、これらは単独で、又は2種以上の混合物として用いられる。

【0059】電解液における電解質塩の濃度は、特に、限定されるものではないが、通常、0.05〜3モル/Lの範囲であり、好ましくは、0.1〜2モル/Lの範囲である。

【0060】本発明によれば、多孔質フィルムの厚みは、混練物からのゲル状シートの厚みのほか、これを圧延及び/又は延伸する際の圧延及び/又は延伸倍率によって調整することができるが、本発明による多孔質フィルムを、例えば、電池用セパレータとして用いる場合には、その厚みは、通常、1〜100μm、好ましくは、5〜50μmの範囲であり、空孔率は、20〜80%の範囲であり、通気度は、100〜900秒/100mLの範囲であり、突き刺し強度は、2.5μm当りに3N以上、B J H法で測定した平均孔径は、0.2μm以下、好ましくは、0.01〜0.05μmの範囲である。

【0061】更に、本発明による多孔質フィルムの電解液との親和性は、多孔質フィルムを電解液に浸漬した状態でフィルムの抵抗の経時変化を測定し、その抵抗値が安定するまでの時間が15秒以下、好ましくは、10秒以下である。

【0062】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。以下において、用いた樹脂の融点や、得られた多孔質フィルムの特性は、次のようにして評価した。

【0063】(超高分子量ポリエチレン樹脂の重量平均分子量) ゲル浸透クロマトグラフ (ウォータース社製、GPC-150C) を用い、溶媒にオージクロロベンゼンを、また、カラムとしてShodex-80M (昭和電工 (株) 製) を用いて、温度135℃で測定した。データ処理は、TRC社製データ処理システムを用いて行なった。分子量はポリスチレンを基準として算出した。

【0064】(超高分子量ポリエチレン樹脂の融点) 示差走査熱計 (DSC) のオンセット温度を樹脂の融点とした。測定は10℃/分で行なった。

【0065】(多孔質フィルムの厚み) 1/10000

mmシクネスゲージによる測定と多孔質フィルムの断面の10000倍走査型電子顕微鏡写真に基づいて求めた。

【0066】(空孔率) 多孔質フィルムの単位面積S (cm²) 当たりの重量W (g)、平均厚みt (cm) 及び多孔質フィルムを構成する樹脂の密度d (g/cm³) から次式にて算出した。

【0067】空孔率 (%) = (1 - (100W/S/t/d)) × 100

【0068】(多孔質フィルムの通気度) JIS P 8117に準拠して測定した。

【0069】(多孔質フィルムの突き刺し強度) カーターテック (株) 製圧縮試験機KES-C5を用いて、突き刺し試験を行なった。得られた荷重変位曲線から最大荷重を読み取り、膜厚2.5μm当たりの突き刺し強度を求めた。針は直径1.0mm、先端の曲率半径0.5mmのものを用い、2cm/秒の速度で行なった。

【0070】(多孔質フィルムの平均孔径) (株) 島津製作所製の窒素吸脱着方式の比表面積・細孔分布測定器ASAP2010を用いて、B J H法にて測定した孔径分布から平均孔径を求めた。

【0071】(多孔質フィルムの電解液に対する親和性) 直径15mmの孔を有する板2枚の間に多孔質フィルムを挟み、電解液に用いられる有機溶媒であるγ-ブチロラクトンを満たした容器に浸漬して、多孔質フィルムの両面間の抵抗値を測定した。多孔質フィルムを介在させない場合の抵抗値 (即ち、電解液の抵抗値) との差と測定面積との積を抵抗値として算出し、その値の逆数が、1Ω・cm²/秒以下となる時間を多孔質フィルムと電解液との親和性の尺度とした。上記時間が短いほど、多孔質フィルムは電解液に対して高い親和性を有する。

【0072】(ポリエーテル多元共重合体の分析) ポリエーテル多元共重合体のモノマー換算組成は、プロトンNMRスペクトルから求めた。

【0073】(ポリエーテル多元共重合体の重量平均分子量) は、ゲルパーミューションクロマトグラフィー測定に基づき、標準ポリスチレン換算にて求めた。ゲルパーミューションクロマトグラフィー測定は、(株) 島津製作所製の測定装置RI D-6Aを用い、昭和電工 (株) 製カラム「ショウデックス」KD-807、KD-806、KD-806M及びKD-803、溶媒ジメチルホルムアミドを用いて60℃で行なった。

【0074】参考例1

(ポリエーテル多元共重合体の製造のための触媒の調製) 攪拌機、温度計及び蒸留装置を備えた3つ口フラスコにトリブチルスズクロライド10g及びトリブチルホスフェート3.5gを入れ、窒素気流下に攪拌しながら、250℃で20分間加熱し、留出物を留まさせ、残留物として固体状の縮合物質を得た。以下においては、この

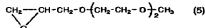
有機スズリン酸エステル縮合物質を触媒として用いた。

【0075】製造例1

(ポリエーテル多元共重合体Aの製造例) 容量3Lのガラス製四つ口フラスコの内部を窒素置換し、これに触媒として上記有機スズリン酸エステル縮合物質0.3gと水分10ppm以下に調整した下記式(5)

【0076】

【化13】



【0077】で表されるグリシジルエーテル化合物75gと溶媒n-ヘキサン2000gを仕込み、これにエチレンオキシド325gを上記グリシジルエーテル化合物の重合率をガスクロマトグラフィーで追跡しながら、逐次添加した。重合反応はメタノールで停止した。重合反応終了後、生成したポリマーをデカンテーションにて取り出した後、常圧下、40℃で24時間、更に、減圧下、45℃で10時間乾燥して、ポリエーテル多元共重合体A380gを得た。

【0078】このポリエーテル多元共重合体Aの重量平均分子量は 2.8×10^6 であり、プロトンNMRスペクトルによるこのポリエーテル多元共重合体Aのモノマー換算組成(モル比)は、上記グリシジルエーテル化合物(5):エチレンオキシド=5:95であった。

【0079】製造例2

(ポリエーテル多元共重合体Bの製造例) 製造例1において、式(5)で表されるグリシジルエーテル化合物200gとエチレンオキシド200gを用いた以外は、製造例1と同様にして、ポリエーテル多元共重合体B385gを得た。

【0080】このポリエーテル多元共重合体Bの重量平均分子量は 2.1×10^6 であり、プロトンNMRスペクトルによるこのポリエーテル多元共重合体Bのモノマー換算組成(モル比)は、上記グリシジルエーテル化合物(5):エチレンオキシド=19:81であった。

【0081】製造例3

(ポリエーテル多元共重合体Cの製造例) 製造例1において、式(5)で表されるグリシジルエーテル化合物110gとエチレンオキシド290gを用いた以外は、製造例1と同様にして、ポリエーテル多元共重合体B380gを得た。

【0082】このポリエーテル多元共重合体Cの重量平均分子量は 3.2×10^6 であり、プロトンNMRスペクトルによるこのポリエーテル多元共重合体Cのモノマー換算組成(モル比)は、上記グリシジルエーテル化合物(5):エチレンオキシド=12:88であった。

【0083】実施例1

重量平均分子量 1.1×10^6 、融点135℃の超高分子

量ポリエーテル樹脂13.5重量部とポリエーテル多元共重合体A1.5重量部を流動パラフィン(40℃における動粘度59cst)85重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、160℃で1時間加熱し、混練した。得られた混練物を予め20℃に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み5mmのゲル状シートを得た。

【0084】次いで、このゲル状シートを120℃の温度で厚みが0.8mmになるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、125℃の温度で縦横3.5×3.5倍に同時に二軸延伸した。総延伸倍率は77倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒した。この後、得られた膜を127℃で20分間、熱処理して、本発明による多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの厚み、空隙率、通気度、突き刺し強度、平均孔径及び電解液との親和性を表1に示す。

【0085】実施例2

実施例1において、重量平均分子量 2.0×10^6 、融点136℃の超高分子量ポリエーテル樹脂14.5重量部とポリエーテル多元共重合体B0.5重量部を用いると共に、130℃で20分間、熱処理を行なった以外は、実施例1と同様にして、本発明による多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの厚み、空隙率、通気度、突き刺し強度、平均孔径及び電解液との親和性を表1に示す。

【0086】実施例3

重量平均分子量 1.2×10^6 、融点135℃の超高分子量ポリエーテル樹脂12.0重量部とポリエーテル多元共重合体C3.0重量部を流動パラフィン85重量部に加え、スラリーとし、これを二軸押出機に仕込み、加熱し、混練りした後、ダイスから厚み5mmのシートに押出し、これを急冷して、ゲル状シートを得、これを実施例1と同じ条件で圧延、同時に二軸延伸、脱溶媒した後、115℃で20分間、熱処理を行なって、本発明による多孔質フィルムを得た。この多孔質フィルムの厚み、空隙率、通気度、突き刺し強度、平均孔径及び電解液との親和性を表1に示す。

【0087】比較例1

重量平均分子量 1.2×10^6 、融点135℃の超高分子量ポリエーテル樹脂15.0重量部を流動パラフィン85.0重量部に加え、スラリーとし、これを小型ニーダーに仕込み、160℃で1時間加熱し、混練りした。得られた混練物を予め20℃に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み5mmのゲル状シートを得た。

【0088】次いで、このゲル状シートを120℃の温度で厚みが0.8mmになるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、125℃の温度で縦横3.5×3.5倍に同時に二軸延伸した。総延伸倍率は77倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒した。この後、得られた膜を127℃で20分間、熱処理し

で、多孔質フィルムを得た。

【0089】このようにして得られた多孔質フィルムは、超高分子量ポリエチレン樹脂のみからなるので、電解液に対する親和性の低いものであった。この多孔質フィルムの厚み、空孔率、通気度、突き刺し強度、平均孔径及び電解液との親和性を表1に示す。

【0090】比較例2

重量平均分子量 2.0×10^6 、融点 136°C の超高分子量ポリエチレン樹脂9.0重量部とポリエーテル多元共重合体B6.0重量部を流動パラフィン(40°C における動粘度 59 cSt)85.0重量部に加え、スラリーとし、これを小型クーダーに仕込み、 160°C で1時間加熱し、混練した。得られた混練物を予め 20°C に冷却した金属板に挟み、冷却して、厚み5mmのゲル状シートを得た。

【0091】次いで、このゲル状シートを 120°C の温度で厚みが0.8mmになるまでヒートプレスにて圧延し、次いで、 125°C の温度で縦横 3.5×3.5 倍に同時二軸延伸した。総延伸倍率は7.7倍とした。次いで、得られた延伸フィルムをヘプタンに浸漬して脱溶媒した。その後、得られた膜を 127°C で20分間、熱処理して、フィルムを得た。

【0092】この比較例においては、ポリエーテル多元共重合体Bを高分子量ポリエチレン樹脂に対して3.0重量%を越えて用いたので、高分子量ポリエチレン樹脂に対する分散が悪く、均質な多孔質フィルムを得ることが*

*できなかった。このフィルムの空孔率と通気度を表1に示す。

【0093】比較例3

重量平均分子量 2.0×10^5 、融点 136°C の高密度ポリエチレン樹脂90.0重量部とポリエーテル多元共重合体A10.0重量部を二軸押出機を用いて 200°C で混練し、ダイスから厚み0.1mmのシートに押し出した後、 125°C で一軸延伸した。

【0094】この比較例3においては、高分子量ポリオレフィン樹脂に代えて、高密度ポリエチレン樹脂を用い、これをポリエーテル多元共重合体Aと混練する際に溶媒を用いなかったことで、得られた混練物において、上記ポリマーが数 μm の粗大なゲル状物としてポリエチレン樹脂中に分散しており、上記二軸押出機を用いる押出成形によって均質な多孔質フィルムを得ることができなかった。また、得られたシートに高倍率延伸を施すことができなかったため、得て高強度の多孔質フィルムを得ることができなかった。即ち、10倍以上の延伸を行なったとき、得られた延伸フィルムには、部分的に破断が生じていた。

【0095】破断が生じなかったフィルムの一部(厚み $55\mu\text{m}$ 、空孔率4.3%)について、突き刺し強度を測定したところ、2Nであった。

【0096】

【表1】

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | |
|---------------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 厚み (μm) | 22 | 17 | 19 | 15 | 不均一 | 不均一 |
| 空孔率 (%) | 46 | 43 | 41 | 43 | 20 | — |
| 通気度 (秒/ 100 mL) | 210 | 230 | 557 | 186 | 1000以上 | — |
| 突き刺し強度 (N) | 5 | 6 | 7 | 6 | — | — |
| 平均孔径 (μm) | 0.015 | 0.020 | 0.015 | 0.020 | — | — |
| 電解液親和性 (秒) | 5 | 10 | 2 | 16 | — | — |

【0097】

【発明の効果】以上のように、本発明の方法によれば、超高分子量ポリオレフィン樹脂を含む高分子量ポリオレフィン樹脂と側鎖に飽和オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリマーとを溶媒中で加熱し、混練物とし、得られた混練物をゲル状シートに成形し、圧延及び/又は延伸した後、脱溶媒処理して、多孔質フィルムを得る。

【0098】本発明によるこのような多孔質フィルムは、得く、強度にすぐれると共に、電解液との親和性にすぐれており、例えば、電池用セパレータ、特に、リチウムイオン電池のセパレータとして好適に用いることができる。また、キャパシタのセパレータにも好適に用いることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成14年2月14日(2002.2.14)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項7

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項7】ポリマーが主鎖にポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド又はポリエチレンプロピレンオキシド構造を有し、側鎖に鎖状オリゴアルキレンオキシド構造を有するポリエーテルである請求項5に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

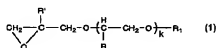
【補正対象項目名】請求項8

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項8】ポリマーが下記(1)式の成分1~99モル%と(2)式の成分99~1モル%とのモノマー成分からなり、繰り返し構造単位が(3)及び(4)式で表され、重量平均分子量が $10^4 \sim 10^7$ の範囲にあるポリエーテル多元共重合体である請求項5に記載の多孔質フィルムの製造方法。

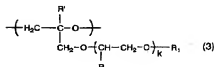
【化1】



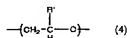
【化2】



【化3】



【化4】



(上記において、(1)式及び(3)式中、R及びR'はそれぞれ独立に水素原子又はメチル基、R₁は炭素数1~12のアルキル基、炭素数2~8のアルケニル基、炭素数3~8のシクロアルキル基、炭素数6~14のアリール基及び炭素数7~12のアラルキル基より選ばれる基であり、側鎖部分となるオキシアルキレン単位の重合度kは1~12である。(2)及び(4)式中、R'は水素原子又はメチル基である。)

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項9

【補正方法】変更

【補正内容】

【請求項9】圧延及び/又は延伸による総延伸倍率が25倍以上である請求項5に記載の多孔質フィルムの製造方法。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0081

【補正方法】変更

【補正内容】

【0081】製造例3

(ポリエーテル多元共重合体Cの製造例) 製造例1において、式(5)で表されるグリンジルエーテル化合物1.10gとエチレンオキシド2.90gを用いた以外は、製造例1と同様にして、ポリエーテル多元共重合体C₃₈0gを得た。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

7-マコド(参考)

// (C 0 8 L 23/00

C 0 8 L 101:00)

101:00)

(C 0 8 L 23/00

71:02)

(C 0 8 L 23/00

71:02)

H 0 1 G 9/00

3 0 1 C

| | | |
|---------|---|---|
| (72)発明者 | 山村 隆 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内 | Fターム(参考) 4F074 AA16 AA33E AA45E AA76E AA90E AA96E AA98 AB01 CA02 CA03 CA06 CB47 CC02Y |
| (72)発明者 | 能見 俊祐 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東 電工株式会社内 | CC04Y CC04Z CC22X CC28Y CC29Y CC32X CC32Y DA49 4J002 BB031 BB041 BB121 BB141 |
| (72)発明者 | 中村 誠司 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 ダイソー株式会社内 | BB171 BE042 BG032 BGD72 CH022 CH052 CP182 CQ012 EA016 EB026 ED026 EL106 |
| (72)発明者 | 田淵 雅人 大阪府大阪市西区江戸堀1丁目10番8号 ダイソー株式会社内 | G000 5H021 BB01 BB05 BB13 CC08 EE04 EED6 EE16 HH00 HH01 HH07 |

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-256093

(43)Date of publication of application : 11.09.2002

(51)Int.Cl.

C08J 9/00

C08L 23/00

H01G 9/02

H01M 2/16

// (C08L 23/00

C08L101:00)

(C08L 23/00

C08L 71:02)

(21)Application number : 2001-055460 (71)Applicant : NITTO DENKO CORP
DAISO CO LTD

(22)Date of filing : 28.02.2001 (72)Inventor : YAMAGUCHI MUTSUO
YAMAMURA TAKASHI
NOMI TOSHISUKE
NAKAMURA SEIJI
TABUCHI MASAHIITO

(54) POROUS FILM, PRODUCTION METHOD THEREOF AND USAGE
THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a porous film, having a highly strong and uniform porous structure, also excellent in affinity for an electrolysis solution, and suitable as a separator of a fuel cell and a capacitor and the like, to provide a production method thereof, and further to provide the fuel cell and the capacitor that are obtained by using the separator composed of the above porous film.

SOLUTION: The porous film is characterized in that the resin composition is composed of a high-molecular-weight polyolefin resistor 70-99.9 wt.% and a polymer of 0.1-30 wt.% which has, as a main chain, a polyacrylate, polymethacrylate, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyethylenepropylene oxide, polyphosphazene, polyvinyl ether or polysiloxane structure, and as a side chain, a chain oligoalkylylene oxide. This porous film is obtained by heating and kneading the high-molecular-weight polyolefin resin and the above polymer in a solvent, molding the resultant kneaded material to a gel-type sheet, rolling and/or extending it, and thereafter removing the solvent.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention about the porosity film which can be conveniently used as a separator in a cell or a capacitor, and its manufacturing method in detail, Consist of a resin composition of the amount polyolefin resin of polymers containing ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin, and the polymer which has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain, and it has large intensity and homogeneous porous structure, and excels in the compatibility over an electrolysis solution especially. Therefore, it is related with the porosity film which can be conveniently used as a separator of a cell or a capacitor, and its manufacturing method.
This invention relates to the cell and capacitor which use such a porosity film as a separator.

[0002]

[Description of the Prior Art]Conventionally, although practical use is presented with various cells, in order to correspond to the cordless making of electronic equipment, etc. these days, it is lightweight, higher electromotive force and high energy can be obtained, and, moreover, the lithium cell with little self-discharge attracts attention. For example, the cylindrical shape rechargeable lithium-ion battery is used so much as a cellular phone or an object for notebook personal computers.

It is expected as auxiliary power of the battery for electromobiles, or a fuel cell, and the further high capacity-ization will be called for simultaneously from now on.

[0003]As a negative pole material of such a lithium cell, intercalation compounds including metal lithium like the carbon material which can carry out occlusion discharge of a lithium alloy or the lithium ion can be mentioned. On the other hand, as a positive electrode material, the oxide of transition metals, such as cobalt, nickel, manganese, and iron, and the multiple oxide of these transition metals and lithium can be mentioned.

[0004]Generally, in such a lithium cell, between an anode and a negative electrode which were mentioned above, in order to prevent the short circuit by direct contact inter-electrode [these], the separator is formed. As such a separator, in order to secure the permeability of the ion between anode negative electrodes, the porosity film which has much micropores is usually used, but. With regards to the battery characteristic, the various characteristics are required of such a porosity film for separators, and it is called

on to be high intensity especially.

[0005] Thus, that a porosity film is high intensity contributes to improvement in the assembly-operation nature of a cell, or decline in an internal short circuit defective fraction, and it leads to improvement in the capacity by thin-film-izing of a separator further.

[0006] Thus, already as a method of manufacturing the porosity film which can be used as a separator for cells to JP,9-12756,A. The amount polyethylene of polymers containing ultra high molecular weight polyethylene is heated in a solvent, and it dissolves, and is considered as a solution, and after fabricating a gel sheet, extending this sheet and removing a residual solvent from this, the method of heat-treating is indicated. Generally, for manufacture of the porosity film for separators, polar low polyolefin resin tends to be fabricated on a sheet in this way, and it is going to high-intensity-ize by extending this to high magnification.

[0007] On the other hand, in order to raise the degree of disassociation of lithium salt, the electrolysis solution used for the former, for example, a lithium cell, has high polarity, therefore it is inferior to compatibility with polyolefin resin in it. When the process which impregnates this electrode-separator structure object with an electrolysis solution is usually included in it after laminating and winding an electrode and a separator around an assembly of a cell, but a separator is inferior to compatibility to an electrolysis solution, Since time will be required in order to impregnate the above-mentioned structure with an electrolysis solution, the high separator of the compatibility over an electrolysis solution is demanded from a viewpoint of industrial manufacture of a cell.

[0008] Generally, when using a porosity film as a separator for cells, for example, and the solution retention of a porosity film is low, there is a problem to which a cycle life, long-term stability, etc. of a cell fall. Here, if a porosity film has compatibility to an electrolysis solution, on the whole surface of a separator, ion permeation happens uniformly, and, in addition to the above-mentioned problem being solved, improvement in a discharge rate or the low-temperature characteristic can also be expected.

[0009] Generally, as for the electrolysis solution, although it consists of what dissolved the electrolyte in the mixture of a low viscosity solvent and a hyperviscous solvent, in order to be improvement in the safety, it is advantageous to use a hyperviscous high boiling point solvent. However, a hyperviscous high boiling point solvent is inferior to compatibility with the porosity film which consists of polyolefin resin which was mentioned above, and the improvement of the characteristic of a polyolefin resin porosity film is strongly demanded from the place which cannot obtain the battery characteristic which should be satisfied in this way.

[0010] So, to JP,11-40128,A. The polymeric material which can hold an electrolytic solution, for example, a fluoridation vinylidene-hexafluoropropylene copolymer, A mixture with crystalline polymer like the polyolefin resin for bearing intensity is heated and kneaded, and it fabricates and extends on a sheet, and is considered as a porous membrane, this is impregnated with an electrolytic solution, it gels, and the method of obtaining the solid electrolyte for the separators for cells is indicated.

[0011] By building the above-mentioned polymeric material into the porous membrane which consists of polyolefin resin according to such a solid electrolyte, Although the liquid-retentive improvement to an electrolysis solution is expectable, since the compatibility of crystalline polymer like polyolefin resin and the polymeric material

which can hold the above-mentioned electrolytic solution is bad, it is difficult to distribute the above-mentioned polymeric material uniformly in crystalline polymer. In this way, since these mixtures tend to form sea island structure, the above-mentioned polymeric material is unevenly distributed in resin, and the characteristic of the solid electrolyte obtained becomes uneven easily. Since according to the described method there is also a possibility that exfoliation may arise in the interface of the electrolyte and resin which are unevenly distributed in resin, and a sheet may fracture from the surface of separation when extending a sheet, high magnification cannot be extended and there is a limit also in high-intensity-izing and thin-film-izing by extension in this way.

[0012]When using ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin as resin, Since the extension of the sheet which a tangle of a chain increases too much and is obtained itself becomes difficult, a colander is not obtained using polyolefin resin with a comparatively low molecular weight, but improvement in the intensity of the porosity film obtained has a limit also from this point.

[0013]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention was made in order to, solve the problem in the porosity film for using as a separator for a cell or a capacitor mentioned above for example, and it is ****. It is providing the porosity film which has the purpose and homogeneous porous structure, is moreover excellent in compatibility with an electrolysis solution, and can be conveniently used as a separator for a cell or a capacitor, and its manufacturing method.

An object of this invention is to provide the cell which uses the separator which consists of such a porosity film, and a capacitor.

[0014]

[Means for Solving the Problem]According to this invention, 70 to 99.9 % of the weight of the amount polyolefin resin of polymers, To a main chain, polyacrylate, polymethacrylate, polyethylene oxide, Polypropylene oxide, polyethylene propylene oxide, polyphosphazene, A porosity film consisting of a resin composition with 0.1 to 30 % of the weight of polymer which has polyvinyl ether or polysiloxane structure and has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain is provided.

[0015]According to this invention, 70 to 99.9 % of the weight of the amount polyolefin resin of polymers, To a main chain, polyacrylate, polymethacrylate, polyethylene oxide, Polypropylene oxide, polyethylene propylene oxide, polyphosphazene, 0.1 to 30 % of the weight of polymer which has polyvinyl ether or polysiloxane structure and has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain is heated and kneaded in a solvent, After obtaining kneaded material, fabricating this on a gel sheet and rolling and/or extending it, a manufacturing method of a porosity film carrying out desolvation treatment is provided.

[0016]According to this invention, a cell and a capacitor which use a separator which consists of the above-mentioned porosity film, and such a separator are provided.

[0017]

[Embodiment of the Invention]The porosity film by this invention 70 to 99.9 % of the weight of the amount polyolefin resin of polymers, To a main chain, polyacrylate, polymethacrylate, polyethylene oxide, It consists of a resin composition with 0.1 to 30 % of the weight of polymer which has polypropylene oxide, polyethylene propylene oxide, polyphosphazene, polyvinyl ether, or polysiloxane structure, and has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain.

[0018]In this invention, as for the above-mentioned amount polyolefin resin of polymers, it is preferred that ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin is included at least 30% of the weight, and it is preferred to contain in 50 to 100% of the weight of the range especially. When there are few rates of the ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin in the amount polyolefin resin of polymers than 30 % of the weight, there is a possibility that the porosity film obtained may not have sufficient intensity.

[0019]In this invention, ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin has the weight average molecular weight more than 1.0×10^6 . That is, in this invention, ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin has weight average molecular weight in the range of 1.0×10^6 - 2.0×10^7 , and it is in the range of 1.5×10^6 - 1.5×10^7 preferably. As such ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin, homopolymers, such as ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, and 1-hexene, copolymers, or these mixtures can be mentioned, for example. However, especially in this invention, ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin is used preferably especially.

[0020]In the amount polyolefin resin of polymers, amount polyolefin resin of polymers other than ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin. The weight average molecular weight of less than 1.0×10^6 is usually a thing more than 1.0×10^4 , and weight average molecular weight is the range of 5.0×10^4 - 5.0×10^5 preferably. The same in having mentioned above also as such polyolefin resin, although homopolymers, such as ethylene, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, and 1-hexene, copolymers, or these mixtures can be mentioned, Especially, high density polyethylene, low density polyethylene, polypropylene, etc. are preferred.

[0021]The polymer which forms the porosity film by this invention with the above-mentioned amount polyolefin resin of polymers, It has polyacrylate, polymethacrylate, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyethylene propylene oxide, polyphosphazene, polyvinyl ether, or polysiloxane structure in a main chain, and has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain.

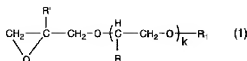
[0022]According to this invention, the polyether plural copolymers which have polyethylene oxide, polypropylene oxide, or polyethylene propylene oxide structure in a main chain, and have chain oligoalkylene oxide structure in a side chain also in such polymer are used preferably. It has polyethylene oxide or polyethylene propylene oxide structure in a main chain especially, They are chain oligo ethylene oxide structure, chain oligo propylene oxide structure, or chain oligo ethylene propylene oxide structure (especially) to a side chain. The polyether plural copolymers which have the former are used preferably also in chain oligo ethylene oxide structure or chain oligo propylene oxide structure.

[0023]Such polyether plural copolymers already For example, JP,63-154736,A, Although being indicated to JP,9-324114,A, JP,10-130487,A, JP,10-176105,A, JP,10-204172,A, etc. is known, such polyether plural copolymers are explained below.

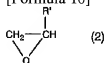
[0024]The polyether plural copolymers which can be preferably used in this invention, as a monomer component -- the ingredient 1 of following the (1) type - 99-mol % -- preferably, 2-95-mol % and the ingredient 99 of (2) types - 1-mol%, preferably, it is obtained using 98 - 5-mol %, the repeated structure unit is expressed with (3) and (4) types, and the weight average molecular weight is in the range of 10^4 - 10^7 .

[0025]

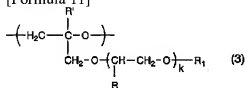
[Formula 9]



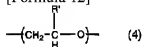
[0026]
[Formula 10]



[0027]
[Formula 11]



[0028]
[Formula 12]



[0029]in the above -- inside of (1) type and (3) types, R, and R' -- respectively -- independent -- a hydrogen atom or a methyl group. R₁ is a basis chosen from the alkyl group of the carbon numbers 1-12, the alkenyl group of the carbon numbers 2-8, the cycloalkyl group of the carbon numbers 3-8, the aryl group of the carbon numbers 6-14, and the aralkyl group of the carbon numbers 7-12, and the degrees of polymerization k of the oxyalkylene unit used as a side chain portion are 1-12. (2) And R' is a hydrogen atom or a methyl group among (4) types.

Such polyether plural copolymers used in this invention, For example, the catalyst system which makes organic aluminium a subject as a catalyst for ring opening polymerization, It is obtained by making the monomer expressed with the above-mentioned (1) formula and (2) types react under the reaction temperature of 10-80 **, and churning under existence of a solvent or absence using the catalyst system which makes organic zinc a subject, an organic tin **** acid ester condensate catalyst system, etc. Especially, as a catalyst, an organic tin **** acid ester condensate catalyst system is preferably used from points, such as a degree of polymerization of the polyether plural copolymers obtained, and character.

[0030]In manufacture of polyether plural copolymers, when the monomer component of the above-mentioned (2) formula exceeds 99-mol %, the rise of glass transition temperature and crystallization of an oxyethylene chain are caused, and the compatibility to the electrolysis solution of the porosity film obtained falls as a result.

[0031]In [in the monomer component of the above-mentioned (1) formula, R' shows a hydrogen atom or a methyl group, and] the oxyalkylene unit in the above-mentioned (1) type, R may show a hydrogen atom or a methyl group independently, respectively, a

hydrogen atom may be sufficient as all, respectively, and a methyl group may be sufficient as all, and a part may be a hydrogen atom, and a methyl group may be sufficient as the remainder. Therefore, although an oxyethylene unit or an oxypropylene group unit may be sufficient as this oxyalkylene unit and an oxyethylene propylene unit may be sufficient as it, preferably, it is an oxyethylene unit or an oxypropylene unit, and is an oxyethylene unit especially. As for the degree of polymerization k of an oxyalkylene unit, 1-12 are preferred. When the value of the degree of polymerization k exceeds 12, good compatibility to the electrolysis solution of the porosity film which the homogeneity of the porosity film produced by the kneading nature of the amount polyolefin resin of polymers falling is spoiled, and is made into the purpose as a result cannot be acquired.

[0032] moreover -- in order for the molecular weight of the polyether plural copolymers used in this invention to acquire processability, a moldability, a mechanical strength, and pliability -- weight average molecular weight -- 10^4 - it is preferred that there are 10^7 in the range of 10^5 - 5×10^6 preferably. If weight average molecular weight is smaller than 10^4 , the difference of the flow nature at the time of kneading with the amount polyolefin resin of polymers is large, and a homogeneous porosity film cannot be obtained. As a result, good compatibility to the electrolysis solution of the porosity film made into the purpose cannot be acquired. On the other hand, since the viscosity at the time of kneading is too high when the molecular weight of polyether plural copolymers exceeds 10^7 , kneading nature falls.

[0033] Although any of a block copolymer and a random copolymer may be sufficient as such plural polyether copolymers used in this invention, a random copolymer is used preferably.

[0034] As an example of a monomer component expressed with the aforementioned (1) formula, diethylene-glycol glycidyl methyl ether, dipropylene glycol glycidyl methyl ether, etc. can be mentioned, for example. According to this invention, two or more sorts of these mixtures may be used.

[0035] Specifically, the monomer component expressed with the aforementioned (2) formula is ethylene oxide or propylene oxide. According to this invention, two or more sorts of these mixtures may be used.

[0036] According to this invention, it has polyethylene oxide, polypropylene oxide, or polyethylene propylene oxide structure in a main chain, the polymer which has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain -- preferably especially, Polyether plural copolymers which were mentioned above, according to [excel in the dispersibility to the amount polyolefin resin of polymers and] this invention in this way -- the amount polyolefin resin of polymers, and the above-mentioned polymer -- preferably, A homogeneous porosity film can be obtained with high intensity by the method of mentioning later using the resin composition which consists of the above-mentioned polyether plural copolymers.

[0037] thus, the amount polyolefin resin of polymers -- preferably, Polymer which was mentioned above with ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin, and by using polyether plural copolymers especially, Can raise compatibility with an electrolysis solution, i.e., the wettability to an electrolysis solution, without spoiling the intensity of the porosity film obtained, and. In kneading with ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin, the chain of ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin mutually since the chain

of ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin and the chain of the above-mentioned polymer become entangled highly. It distributes uniformly, without the above-mentioned polymer being unevenly distributed in the amount polyolefin resin of polymers, and the porosity film which has the uniform characteristic can be obtained, without producing a difference of the local characteristic in this way.

[0038]The porosity film by this invention consists of a resin composition of said 70 to 99.9 % of the weight of amount polyolefin resin of polymers, and 0.1 to 30 % of the weight of the above-mentioned polymer, and consists of a resin composition of 80 to 99 % of the weight of the amount polyolefin resin of polymers, and 1 to 20 % of the weight of the above-mentioned polymer preferably. In a resin composition, when there are few rates of the above-mentioned polymer than 0.1 % of the weight, the wettable improvement to an electrolysis solution cannot be obtained in the porosity film obtained. However, since compatibility with the amount polyolefin resin of polymers, therefore dispersibility worsen when there are more rates of polymer than 30 % of the weight, it the porosity film obtained is not only inferior to homogeneity, but will be inferior to intensity. The porosity film obtained has bad breathability and it cannot use as a practical separator in a cell or a capacitor.

[0039]In the range which does not spoil the desirable characteristic, the porosity film by this invention may contain other resin suitably, in order to improve various additive agents, such as an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a spray for preventing static electricity, and the characteristic of a separator obtained.

[0040]The porosity film by this invention can be obtained by deliquoring, after fabricating the kneaded material obtained by heating the amount polyolefin resin of polymers, and the above-mentioned polymer in a solvent, and kneading them on a gel sheet and rolling and/or extending this.

[0041]As the above-mentioned solvent, the above-mentioned amount polyolefin resin of polymers is dissolved well, and it is preferred that a coagulating point is less than -10 **, and although not limited in particular, in this invention, the thing of the range of -10 ** to -45 ** is preferably used for a coagulating point. As a desirable example of such a solvent, aliphatic series or cyclic hydrocarbon, such as Deccan, a decalin, and a liquid paraffin, and a coagulating point can mention the mineral oil fraction corresponding to these, for example. However, a non volatile solvent like a liquid paraffin is preferred, especially, a coagulating point is less than -15 **, and the non volatile solvent of 65 or less cst is preferably used for the kinetic viscosity at 40 **.

[0042]The quantity of the solvent faced and used for preparing the above-mentioned kneaded material. Although not limited in particular, 70 to 95% of the weight of the range of kneaded material is usually preferred so that the amount polyolefin resin of polymers may be dissolved and the sheet obtained by a tangle of a moderate chain arising can roll and/or extend in kneading with polymer. When rolling and/or extending the obtained sheet and there is too little quantity of the solvent contained in a sheet, extension stress becomes high, the extension itself becomes difficult, when there is too much quantity of another side and a solvent, a sheet is lacking in independence nature and extension becomes difficult.

[0043]According to this invention, add the above-mentioned kneaded material to a solvent, and it heats the amount polyolefin resin of polymers. Can dissolve the amount polyolefin resin of polymers and can obtain by adding and kneading polymer to this, and

add the amount polyolefin resin of polymers, and polymer to a solvent, and they are heated, It can obtain also by kneading, dissolving the amount polyolefin resin of polymers in a solvent.

[0044]In order to dissolve in a solvent the amount polyolefin resin of polymers containing ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin and to make the chain of the amount polyolefin resin of polymers fully become entangled mutually, Kneading is preferred, the mixture which consists of polyolefin resin, polymer, and a solvent making high shearing force act. Therefore, according to this invention, a kneader, a twin screw extruder, etc. which can usually give shearing force strong against a mixture are preferably used for kneading of the solution form mixture of polyolefin resin and a solvent.

[0045]In this invention, although kneading in particular of the above-mentioned mixture is not limited, it is usually performed at the temperature of the range of 115-185 **. Since the amount polyolefin resin of polymers is not dissolved and spread in a solvent when kneading temperature is too low, sufficient tangle in the chain of itself or the chain of polymer cannot be formed, and the porosity film of high intensity cannot be obtained by extension. However, since the amount polyolefin resin of polymers decomposes and the fall of a molecular weight takes place when kneading temperature is too high, similarly the porosity film of high intensity cannot be obtained.

[0046]Subsequently, according to this invention, the kneaded material of the amount polyolefin resin of polymers, polymer, and the solvent which were produced by doing in this way is cooled to the temperature below the coagulating point of the solvent, and it fabricates on a gel sheet. According to this invention, after crystallizing the amount polyolefin resin of polymers, and fabricating on a gel sheet and fabricating kneaded material on a sheet, cooling kneaded material, cool this and it is considered as a gel sheet, and the amount polyolefin resin of polymers may be crystallized here. Thus, in order to fabricate kneaded material on a gel sheet, it may pressurize and roll between the reduction roll of the couple cooled beforehand, or the metal plate of a couple simply [it is good and] also by an extrusion method, for example.

[0047]Although the thickness in particular of a gel sheet is not limited, its range of 3-20 mm is usually preferred.

[0048]Subsequently, according to this invention, after rolling, extending and deliquoring the gel sheet produced by doing in this way according to predetermined conditions, it heat-treats (heat setting) and the porosity film made into the purpose is obtained.

[0049]According to this invention, when setting the melting point of ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin to M, the above-mentioned gel sheet is rolled and/or extended at the temperature of the range of ** (M+5) (M-30) to **, and an oriented film is obtained. Although uniaxial stretching may be sufficient as extension of the above-mentioned gel sheet, and biaxial stretching may be sufficient and biaxial stretching is good here in either serial or simultaneous biaxial stretching, simultaneous biaxial stretching is preferred.

[0050]In this invention, rolling magnification and draw magnification are area magnification computed from the thickness ratio before and after rolling or processing of extension, respectively, and according to this invention, the total draw magnification is defined by the product of such rolling magnification and draw magnification.

[0051]According to this invention, the total draw magnification is so desirable from a viewpoint of high-intensity-izing and thin-film-izing that it is large, and is usually 25 or

more times. A maximum is usually 400 times.

[0052]Subsequently, desolvation treatment of the oriented film obtained in this way is carried out, and it is considered as a porosity film. As a solvent used for this desolvation treatment, for example Pentane, hexane, The thing of the easy-volatility of ether, such as hydrocarbon fluoridation, such as chlorinated hydrocarbon, such as hydrocarbon, such as heptane and Deccan, a methylene chloride, and a carbon tetrachloride, and ethanetrifluoride, diethylether, and dioxane, etc. is used preferably. These solvents are suitably chosen according to the solvent used for preparation of said kneaded material.

[0053]What is necessary is to dry and just to remove, after immersing an oriented film in the above-mentioned solvent for desolvation treatment and replacing by the residual solvent in an oriented film, for example, in order to carry out desolvation treatment of the oriented film.

[0054]According to this invention, in order to prevent or reduce the heat contraction of the obtained porosity film, it heat-treats (heat setting). As for this heat treatment, it is preferred to carry out by fixing the perimeter enclosure of a porosity film, making a heating roller contact or usually neglecting it in an oven, the range of that temperature is usually 110-140 **, and the ranges of that time are usually 10 minutes thru/or 2 hours. According to this invention, it may heat-treat in two steps if needed.

[0055]Thus, although it is concluded that the porosity film by this invention obtained is because it is distributing uniformly while said polyether plural copolymers become entangled with the chain especially into said polymer and the detailed three-dimensional network structure which the amount polyolefin resin of polymers forms, It excels in compatibility with an electrolysis solution over the whole porosity film. The porosity film by this invention is thin, and high intensity.

[0056]Generally an electrolysis solution consists of a solution which dissolved electrolyte salt in the proper organic solvent, and in this invention an electrolysis solution, Although what is necessary is just to choose suitably not by the thing limited especially but by demand characteristics and a use, For example, alkaline metals, such as hydrogen, lithium, sodium, and potassium, Alkaline-earth metals, such as calcium and strontium, the 3rd class, or quarternary ammonium salt is used as a cation constituent, The salt which uses organic acid, such as inorganic acid, such as chloride, nitric acid, phosphoric acid, sulfuric acid, fluoroboric acid, hydrofluoric acid, phosphoric acid hexafluoride, and perchloric acid, or carboxylic acid, organic sulfonic acid, and fluoride substitution organic sulfonic acid, as an anion constituent can be illustrated.

[0057]In this invention, the electrolyte salt of electrolyte salt which uses alkali metal ion as a cation constituent, and uses trifluoroacetic acid and organic sulfonic acid as an anion constituent also in having mentioned above at inorganic acid or organic acid, and especially the latter is preferred. As such electrolyte salt, for example Lithium perchlorate, sodium perchlorate, Perchloric acid alkaline metals, such as potassium perchlorate, lithium tetrafluoroborate, Tetrafluoroboric acid alkaline metals, such as sodium tetrafluoroborate and potassium tetrafluoroborate, Lithium hexafluorophosphate and sodium hexafluorophosphate, Trifluoromethanesulfonic acid alkaline metals, such as trifluoroacetic acid alkaline metal [, such as hexa fluorophosphoric acid alkaline metals, such as potassium hexafluorophosphate and trifluoro lithium acetate], lithium, trifluoromethanesulfonate, etc. can be mentioned.

[0058]The organic solvent which forms an electrolysis solution is not what is limited

especially, either, As long as it can dissolve the electrolyte salt to be used, any may be sufficient, but especially, a nonaqueous solvent's is preferred and as an example, For example, ethylene carbonate, propylene carbonate, butylene carbonate, Chain ester species, such as ether, such as cyclic ester, such as gamma-butyrolactone, a tetrahydrofuran, and dimethoxyethane, dimethyl carbonate, and diethyl carbonate, can be mentioned, and these are independent or are used as two or more sorts of mixtures. [0059]Although the concentration in particular of the electrolyte salt in an electrolysis solution is not limited, it is the range of 0.05-3 mol / L, and is usually the range of 0.1-2 mol / L preferably.

[0060]According to this invention, can adjust the thickness of a porosity film with rolling at the time of rolling and/or extending this besides the thickness of the gel sheet from kneaded material, and/or draw magnification, but. In using the porosity film by this invention as a separator for cells, for example, The thickness 1-100 micrometers usually preferably, It is the range of 5-50 micrometers, a void content is 20 to 80% of range, permeability is the range of 100 to 900 seconds / 100mL, and the range of 0.2 micrometer or less of average pore sizes which thrust and measured intensity by more than 3N and the BJH method per 25 micrometers is 0.01-0.05 micrometer preferably.

[0061]Time until the compatibility with the electrolysis solution of the porosity film by this invention measures aging of resistance of a film where a porosity film is immersed in an electrolysis solution, and the resistance is stabilized is 10 or less seconds preferably 15 or less seconds.

[0062]

[Example]Although an example is given to below and this invention is explained to it, this invention is not limited at all by these examples. The melting point of the resin used for below and the obtained characteristic of the porosity film were evaluated as follows.

[0063](Weight average molecular weight of ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin) o-dichlorobenzene was measured at the temperature of 135 °C to the solvent again using the gel permeation chromatograph (the Waters make, GPC-150C), using Shodex-80M (made by Showa Denko K.K.) as a column. Data processing was performed using the data processing system by TRC. The molecular weight was computed on the basis of polystyrene.

[0064](Melting point of ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin) Onset temperature of the differential scanning calorimeter (DSC) was made into the melting point of resin. Measurement was performed by a part for 10 °C.

[0065](Thickness of a porosity film) It asked based on the 10000 time scanning electron microscope photograph of the section of measurement and a porosity film by a 1/10000-mm thickness gage.

[0066](Void content) It computed with the following formula from the density d (g/cm³) of the resin which constitutes weight W of per the unit area S of a porosity film (cm²) W (g), average thickness t (cm), and a porosity film.

[0067]Void content (%) = $(1 - (100 W/S/t/d)) \times 100$ [0068](Permeability of a porosity film) It measured based on JIS P 8117.

[0069](Thrusting intensity of a porosity film) It examined by thrusting using product compression testing machine KES-Gmade from KATO Tech 5. Maximum load was read in the obtained load displacement curve, per 25 micrometers of thickness thrust, and it asked for intensity. The needle was performed at 2 cm/second in speed using the with 1.0

mm in diameter, and a curvature radius [of a tip] of 0.5 mm thing.

[0070](Average pore size of a porosity film) It asked for the average pore size from the pore size distribution measured by the BJH method using the specific surface area and pore distribution measuring instrument ASAP2010 of the nitrogen adsorption-and-desorption method by Shimadzu Corp.

[0071](Compatibility over the electrolysis solution of a porosity film) The porosity film was pinched between two boards which have a hole 15 mm in diameter, it was immersed in the container which filled gamma-butyrolactone which is an organic solvent used for an electrolysis solution, and the resistance between both sides of a porosity film was measured. The product of a difference with the resistance (namely, resistance of an electrolysis solution) when not making a porosity film intervene and a measuring-plane product was computed as resistance, and time for the value change to become below 0.1 ohm-cm² / second was made into the measure of the compatibility of a porosity film and an electrolysis solution. A porosity film has high compatibility to an electrolysis solution, so that the above-mentioned time is short.

[0072](Analysis of polyether plural copolymers) The monomer conversion presentation of polyether plural copolymers was searched for from the proton NMR spectrum.

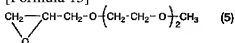
[0073]The weight average molecular weight of polyether plural copolymers was calculated by standard polystyrene conversion based on gel permeation chromatography measurement. Gel permeation chromatography measurement was performed at 60 ** using column "Shodex" KD-807 by Showa Denko K.K., KD-806, and KD-806M and KD-803, and solvent dimethylformamide using measuring device RID-6A by Shimadzu Corp.

[0074]Reference example 1 (example of preparation of the catalyst for manufacture of polyether plural copolymers) agitator, Having put 10g of tributyltin chloride, and 35 g of tributyl phosphate into 3 mouth flask provided with the thermometer and the distillation apparatus, and agitating under a nitrogen air current, heated for 20 minutes at 250 **, the distillate was made to distill off, and the quality of a condensate of the solid state was obtained as a residue. This quality of an organic tin -**** acid ester condensate was used for below as a catalyst.

[0075]The following formula (5) which carried out the nitrogen purge of the inside of the four glass mouth flask of the example of manufacture 1 (example of manufacture of the polyether plural copolymers A) capacity 3L, and was adjusted to the above-mentioned quality 0.3g of an organic tin -**** acid ester condensate, and the moisture of 10 ppm or less as a catalyst at this

[0076]

[Formula 13]



[0077]It came out and the glycidyl ether compound 75g and 2000 g of solvent n-hexane which are expressed were taught, and consecutive addition of 325 g of the ethylene oxide was carried out to this, pursuing the conversion of the above-mentioned glycidyl ether compound with gas chromatography. The polymerization reaction stopped with methanol. After taking out the generated polymer in a decantation after the end of a polymerization reaction, it dried at 45 ** under decompression further at 40 ** under

ordinary pressure for 10 hours for 24 hours, and the polyether plural copolymers A380g were obtained.

[0078]The weight average molecular weight of these polyether plural copolymers A was 2.8×10^6 , and the monomer conversion presentation (mole ratio) of these polyether plural copolymers A by a proton NMR spectrum was the above-mentioned glycidyl ether compound (5):ethylene oxide =5:95.

[0079]In the example 1 of example of manufacture 2 (example of manufacture of polyether plural copolymers B) manufacture, the polyether plural copolymers B385g were obtained like the example 1 of manufacture except having used the glycidyl ether compound 200g and 200 g of ethylene oxide which are expressed with a formula (5).

[0080]The weight average molecular weight of these polyether plural copolymers B was 2.1×10^6 , and the monomer conversion presentation (mole ratio) of these polyether plural copolymers B by a proton NMR spectrum was the above-mentioned glycidyl ether compound (5):ethylene oxide =19:81.

[0081]In the example 1 of example of manufacture 3 (example of manufacture of polyether plural copolymers C) manufacture, the polyether plural copolymers B380g were obtained like the example 1 of manufacture except having used the glycidyl ether compound 110g and 290 g of ethylene oxide which are expressed with a formula (5).

[0082]The weight average molecular weight of these polyether plural copolymers C was 3.2×10^6 , and the monomer conversion presentation (mole ratio) of these polyether plural copolymers C by a proton NMR spectrum was the above-mentioned glycidyl ether compound (5):ethylene oxide =12:88.

[0083]Add example 1 weight-average-molecular-weight 1.1×10^6 , ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin 13.5 weight section with a melting point of 135 **, and polyether plural copolymer A1.5 weight section to liquid paraffin (kinetic viscosity 59cst at 40 **) 85 weight section, and it is considered as a slurry. This was taught to the small kneader, and at 160 **, it heated for 1 hour and kneaded. The obtained kneaded material was inserted into the metal plate beforehand cooled at -20 **, it cooled, and the 5-mm-thick gel sheet was obtained.

[0084]Subsequently, it rolled and ranked second in heat pressing until thickness was set to 0.8 mm at the temperature of 120 **, and simultaneous biaxial stretching of this gel sheet was carried out in all directions [3.5x3.5 times as many] at the temperature of 125 **. The total draw magnification was made into 77 times. Subsequently, the obtained oriented film was immersed in heptane and deliquored. Then, the obtained film was heat-treated for 20 minutes at 127 **, and the porosity film by this invention was obtained. the thickness of this porosity film, a void content, and permeability -- it thrusts and compatibility with intensity, an average pore size, and an electrolysis solution is shown in Table 1.

[0085]In example 2 Example 1, use weight-average-molecular-weight 2.0×10^6 , ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin 14.5 weight section with a melting point of 136 **, and polyether plural copolymer B0.5 weight section, and. The porosity film by this invention was obtained like Example 1 except having performed heat treatment for 20 minutes at 130 **, the thickness of this porosity film, a void content, and permeability -- it thrusts and compatibility with intensity, an average pore size, and an electrolysis solution is shown in Table 1.

[0086]Example 3 weight-average-molecular-weight 1.2×10^6 , ultra-high-molecular-

weight-polyethylene resin 12.0 weight section with a melting point of 135 **, and polyether plural copolymer C3.0 weight section are added to liquid paraffin 85 weight section. Consider it as a slurry, and after teaching this to a twin screw extruder, heating it and kneading it, extrude on a 5-mm-thick sheet from a dice, and this is quenched. This was performed on the same conditions as Example 1, the gel sheet was obtained, rolling, simultaneous biaxial stretching, and after deliquoring, heat treatment was performed for 20 minutes at 115 **, and the porosity film by this invention was obtained. the thickness of this porosity film, a void content, and permeability -- it thrusts and compatibility with intensity, an average pore size, and an electrolysis solution is shown in Table 1.

[0087]Comparative example 1 weight-average-molecular-weight 1.2×10^6 and ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin 15.0 weight section with a melting point of 135 ** were added to liquid paraffin 85.0 weight section, it was considered as the slurry, and this was taught to the small kneader, and at 160 **, it heated for 1 hour and kneaded. The obtained kneaded material was inserted into the metal plate beforehand cooled at -20 **, it cooled, and the 5-mm-thick gel sheet was obtained.

[0088]Subsequently, it rolled and ranked second in heat pressing until thickness was set to 0.8 mm at the temperature of 120 **, and simultaneous biaxial stretching of this gel sheet was carried out in all directions [3.5x3.5 times as many] at the temperature of 125 **. The total draw magnification was made into 77 times. Subsequently, the obtained oriented film was immersed in heptane and deliquored. Then, the obtained film was heat-treated for 20 minutes at 127 **, and the porosity film was obtained.

[0089]Thus, since the obtained porosity film consisted only of ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin, its compatibility over an electrolysis solution was low. the thickness of this porosity film, a void content, and permeability -- it thrusts and compatibility with intensity, an average pore size, and an electrolysis solution is shown in Table 1.

[0090]Add comparative example double weight average molecular weight 2.0×10^6 , ultra-high-molecular-weight-polyethylene resin 9.0 weight section with a melting point of 136 **, and polyether plural copolymer B6.0 weight section to liquid paraffin (kinetic viscosity 59cst at 40 **) 85.0 weight section, and it is considered as a slurry. This was taught to the small kneader, and at 160 **, it heated for 1 hour and kneaded. The obtained kneaded material was inserted into the metal plate beforehand cooled at -20 **, it cooled, and the 5-mm-thick gel sheet was obtained.

[0091]Subsequently, it rolled and ranked second in heat pressing until thickness was set to 0.8 mm at the temperature of 120 **, and simultaneous biaxial stretching of this gel sheet was carried out in all directions [3.5x3.5 times as many] at the temperature of 125 **. The total draw magnification was made into 77 times. Subsequently, the obtained oriented film was immersed in heptane and deliquored. Then, the obtained film was heat-treated for 20 minutes at 127 **, and the film was obtained.

[0092]In this comparative example, since the polyether plural copolymers B were used exceeding 30 % of the weight to the amount polyethylene resin of polymers, the distribution to the amount polyethylene resin of polymers was bad, and was not able to obtain a homogeneous porosity film. The void content and permeability of this film are shown in Table 1.

[0093]After kneading comparative example 3 weight-average-molecular-weight 2.0×10^5 , high-density-polyethylene resin 90.0 weight section with a melting point of 136 **, and

polyether plural copolymer A10.0 weight section at 200 ** using the twin screw extruder and extruding on a 0.1-mm-thick sheet from a dice, uniaxial stretching was carried out at 125 **.

[0094] Since a solvent was not used when replacing with the amount polyolefin resin of polymers and kneading this with the polyether plural copolymers A in this comparative example 3 using high-density-polyethylene resin. In the obtained kneaded material, the above-mentioned polymer was distributing in polyethylene resin as big and rough gelatinous material which is tens of micrometers, and a homogeneous porosity film was not able to be obtained by the extrusion molding using the above-mentioned twin screw extruder. Since high magnification extension was not able to be given to the obtained sheet, it was thin and the porosity film of high intensity was not able to be obtained. That is, when extension of 10 or more times was performed, in the obtained oriented film, the fracture had arisen selectively.

[0095] It was 2N, when it thrust and intensity was measured about a part of film (55 micrometers in thickness, 43% of void content) which a fracture did not produce.

[0096]

[Table 1]

| | 実 施 例 | | | 比 較 例 | | |
|------------------|-------|-------|-------|-------|--------|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 1 | 2 | 3 |
| 厚み (μm) | 22 | 17 | 19 | 15 | 不均一 | 不均一 |
| 空孔率 (%) | 46 | 43 | 41 | 43 | 20 | — |
| 通気度 (秒 / 100 mL) | 210 | 230 | 557 | 186 | 1000以上 | — |
| 突き刺し強度 (N) | 5 | 6 | 7 | 6 | — | — |
| 平均孔径 (μm) | 0.015 | 0.020 | 0.015 | 0.020 | — | — |
| 電解液親和性 (秒) | 5 | 10 | 2 | 16 | — | — |

[0097]

[Effect of the Invention] As mentioned above, according to the method of this invention, the amount polyolefin resin of polymers containing ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin and the polymer which has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain are heated in a solvent. After fabricating the kneaded material obtained by considering it as kneaded material on a gel sheet and rolling and/or extending it, desolvation treatment is carried out and a porosity film is obtained.

[0098] Such a porosity film by this invention is thin, and it excels in intensity, and excels in compatibility with an electrolysis solution.

For example, it can use conveniently as the separator for cells, especially a separator of a lithium ion battery.

It can use conveniently also for the separator of a capacitor.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A porosity film consisting of a resin composition with 0.1 to 30 % of the weight of polymer characterized by comprising the following.

70 to 99.9 % of the weight of the amount polyolefin resin of polymers.

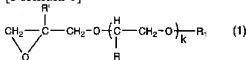
It has polyacrylate, polymethacrylate, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyethylene propylene oxide, polyphosphazene, polyvinyl ether, or polysiloxane structure in a main chain, and is chain oligoalkylene oxide structure to a side chain.

[Claim 2]The porosity film according to claim 1 which is that in which the amount polyolefin resin of polymers contains ultrahigh-molecular-weight polyolefin resin more than weight-average-molecular-weight 1.0×10^6 at least 30% of the weight.

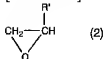
[Claim 3]The porosity film according to claim 1 which is polyether which polymer has polyethylene oxide, polypropylene oxide, or polyethylene propylene oxide structure in a main chain, and has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain.

[Claim 4]Polymer consists of the ingredient 1 of following the (1) type - the ingredient 99 of 99-mol % and (2) types - 1-mol a monomer component with %, The porosity film according to claim 1 which are the polyether plural copolymers where a repeated structure unit is expressed with (3) and (4) types, and which have weight average molecular weight within the limits of 10^4 - 10^7 .

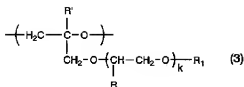
[Formula 1]



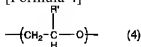
[Formula 2]



[Formula 3]



[Formula 4]



in the above -- inside of (1) type and (3) types, R, and R' -- respectively -- independent -- a hydrogen atom or a methyl group. R₁ is a basis chosen from an alkyl group of the carbon numbers 1-12, an alkenyl group of the carbon numbers 2-8, a cycloalkyl group of the carbon numbers 3-8, an aryl group of the carbon numbers 6-14, and an aralkyl group of the carbon numbers 7-12, and the degrees of polymerization k of an oxyalkylene unit used as a side chain portion are 1-12. (2) And R' is a hydrogen atom or a methyl group among (4) types.

[Claim 5] A manufacturing method of a porosity film characterized by carrying out desolvation treatment after heating and kneading 0.1 to 30 % of the weight of polymer characterized by comprising the following in a solvent, obtaining kneaded material, fabricating this on a gel sheet and rolling and/or extending it.

70 to 99.9 % of the weight of the amount polyolefin resin of polymers.

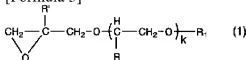
It has polyacrylate, polymethacrylate, polyethylene oxide, polypropylene oxide, polyethylene propylene oxide, polyphosphazene, polyvinyl ether, or polysiloxane structure in a main chain, and is chain oligoalkylene oxide structure to a side chain.

[Claim 6] A manufacturing method of the porosity film according to claim 5 which is that in which the amount polyolefin resin of polymers contains ultrahigh-molecular-weight polyolefine more than weight-average-molecular-weight 1.0×10^6 at least 30% of the weight.

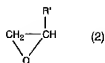
[Claim 7] A manufacturing method of the porosity film according to claim 4 which is polyether which polymer has polyethylene oxide, polypropylene oxide, or polyethylene propylene oxide structure in a main chain, and has chain oligoalkylene oxide structure in a side chain.

[Claim 8] Polymer consists of the ingredient 1 of following the (1) type - the ingredient 99 of 99-mol % and (2) types - 1-mol a monomer component with %, A manufacturing method of the porosity film according to claim 4 which are the polyether plural copolymers where a repeated structure unit is expressed with (3) and (4) types, and which have weight average molecular weight within the limits of 10^4 - 10^7 .

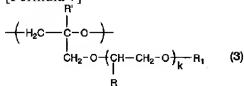
[Formula 5]



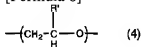
[Formula 6]



[Formula 7]



[Formula 8]



in the above -- inside of (1) type and (3) types, R, and R' -- respectively -- independent -- a hydrogen atom or a methyl group. R₁ is a basis chosen from the alkyl group of the carbon numbers 1-12, the alkenyl group of the carbon numbers 2-8, the cycloalkyl group of the carbon numbers 3-8, the aryl group of the carbon numbers 6-14, and the aralkyl group of the carbon numbers 7-12, and the degrees of polymerization k of the oxyalkylene unit used as a side chain portion are 1-12. (2) And R' is a hydrogen atom or a methyl group among (4) types.

[Claim 9] A manufacturing method of the porosity film according to claim 4 whose total draw magnification by rolling and/or extension is 25 or more times.

[Claim 10] A separator which consists of the porosity film according to any one of claims 1 to 4.

[Claim 11] A cell which uses the separator according to claim 10.

[Claim 12] A capacitor which uses the separator according to claim 10.

[Translation done.]